

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-006558

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

C09B 47/22

C09B 47/24

C09B 47/26

(21)Application number : 2000-191684

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 26.06.2000

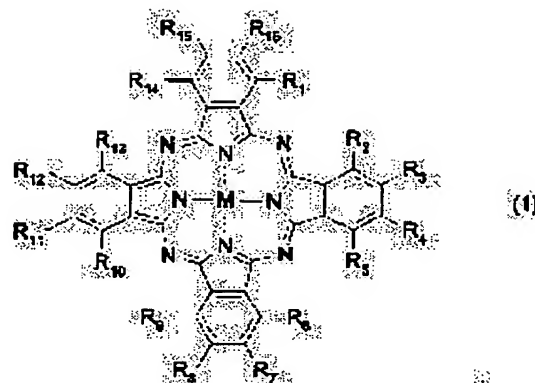
(72)Inventor : MATSUZAKI YORIAKI
SAKAI YUKARI

(54) CYAN COLOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color toner used in an image forming device, such as a copying machine or a laser printer, that is a cyan color toner containing a specified phthalocyanine compound.

SOLUTION: The cyan color toner contains at least one phthalocyanine compound of formula (1) in a bonding resin, is free of phenomenon of fogging, gives satisfactory image density and stable cyan color in continuous copying by repeated development, has good light fastness and is very valuable in practical use.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-6558

(P2002-6558A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

G 0 3 G 9/09

C 0 9 B 47/22

2 H 0 0 5

C 0 9 B 47/22

47/24

47/24

47/26

47/26

G 0 3 G 9/08

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-191684 (P2000-191684)

(71) 出願人 000005887

(22) 出願日 平成12年6月26日 (2000.6.26)

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 松▲崎▼ ▲頼▼明

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番地32

三井化学株式会社内

(72) 発明者 酒井 由香里

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番地32

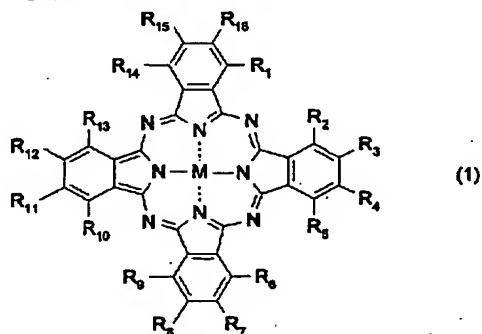
三井化学株式会社内

Fターム (参考) 2H005 AA21 CA21

(54) 【発明の名称】 シアン色系カラートナー

(57) 【要約】

【解決手段】 結着樹脂中に、少なくとも一種の下記一般式 (1) で表されるフタロシアニン化合物を含有するシアン色系カラートナー。

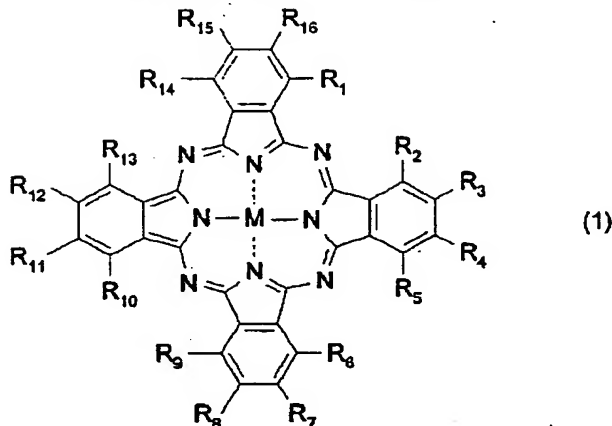


【効果】 本発明の特定のフタロシアニン化合物を用いたシアン色系カラートナーは、カブリ現象がなく、繰り返し現像による連続複写で得られる画像濃度が良好で安定したシアン色が得られ、また耐光堅牢度も良好で、実用上極めて価値のあるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】結着樹脂中に、少なくとも一種の下記一般

式(1)で表されるフタロシアニン化合物を含有することを特徴とするシアン色系カラートナー。



($R_1 \sim R_{16}$ は、お互い独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-\text{COOR}_{17}$ 、 $-\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NHCO}\text{R}_{20}$ を示し、但し、全てが水素原子、ハロゲン原子になることはなく、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、お互い独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、Mは2個の水素原子、2価の金属原子あるいは3価または4価の置換金属またはオキシ金属を示す。)

【請求項2】 R_3 と R_4 、 R_7 と R_8 、 R_{11} と R_{12} 、 R_{15} と R_{16} の組み合わせの内、少なくともいずれか一方が $-\text{COOR}_{17}$ 、 $-\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ のいずれかであり、Mが2価の金属原子であることを特徴とする請求項1記載のシアン色系カラートナー

【請求項3】MがCu、Pd、Fe、Coのいずれかの2価の金属原子である請求項2記載のシアン色系カラートナー

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機やレーザープリンター等の画像形成装置に用いられるカラートナー、つまり、特定のフタロシアニン化合物を含有したシアン色系カラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、光導電性絶縁体を利用し、コロナ放電などにより該光導電性絶縁体上に一様な静電荷を与え、様々な手段によって該光導電性絶縁体上に光像を照射することで静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像可視化し、必要に応じて紙等の記録媒体上にトナー画像を転写した後、加圧、加熱、溶剤蒸気、光等の照射等の手段により記録媒体上にトナー画像を定着させて複写物を得る。また、カラーの多色像を得るには、原稿を色分解フィルターを用いて露光し、前記工程をイエロー、マゼンタ、シアン、場合によっては黒等のカラートナーを用いて複数回重ね合わせてカラー画像を作成する。

【0003】電気的潜像を現像するためのトナーとしては、従来、ポリスチレン、ポリエステル等の結着樹脂の中に着色剤を分散させたものを0.1～50 μ 程度に粉碎した粒子が用いられている。このトナーは、通常、ガラスビーズ、鉄粉等のキャリアー物質と混合された二成分系トナーとして、電気的潜像の現像に用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】カラートナーには、例えば下記に挙げる種々の物理的及び化学的特性が要求される。

(1) 温度変化によりカラートナーの摩擦電気特性が悪影響を受けないこと。

(2) 連続使用のための繰り返し現像によるカラートナー粒子と担体粒子の衝突及びそれらの粒子と感光板の相互劣化による濃度の変化、あるいは、背景濃度の増大による複写物の品質の低下を起こさないこと。

(3) 潜像を有する感光板表面へのカラートナーの付着量を増して複写画像の濃度を増大させようとする場合、背景濃度が増大せず、所謂カブリ現象が生じないこと。

(4) カラートナーを多色重ねた場合、透明性に優れていること。

(5) 着色剤と結着樹脂との親和性が悪い場合、着色剤が感光体などに移行して性能を低下させたり、画像を汚染してしまうことがあるが、これらが良好であること。

(6) 着色剤による離型剤の着色がなく、得られた画像を汚染してしまわないこと。

(7) 各トナーの熔融混和性が優れていること。

(8) 原稿を正確に再現するための分光反射特性が良好であること。

(9) 光、熱に対する堅牢度が良好であること。

【0005】カラートナーの着色剤としては、従来より顔料や染料が知られている。顔料を用いた場合、一般的には上記(9)は優れているものの、問題点として特に上記(4)、(8)を有し、染料を用いた場合、一般的

には上記(4)は優れているものの、問題点として特に上記(6)、(9)を有していた。以上の如き、着色剤によりカラートナーの特性が左右される傾向が強いため、全てを満足させる着色剤が要望されている。即ち、本発明は、前記問題点を解決した特定のフタロシアニン化合物を含有したカラートナーを提供することにある。

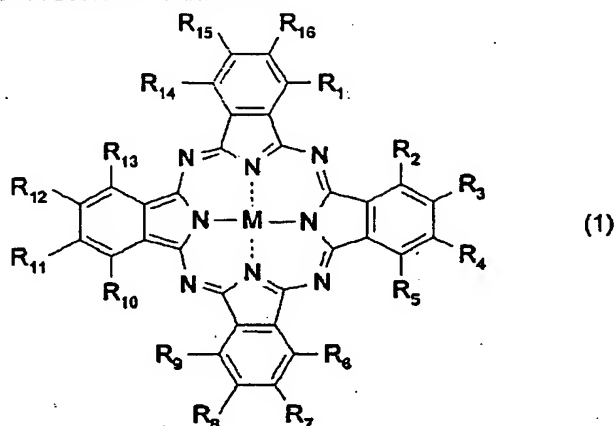
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の

ラートナーの持つ諸問題を解決すべく鋭意検討を行い、上記の要求特性を満たしつつ、中でも画像濃度が良好かつ安定したシアン色で、耐光堅牢度等の良好なシアン色系カラートナーを見出し本発明を完成した。即ち本発明は、結着樹脂中に少なくとも一種の下記一般式

(1)で表されるフタロシアニン化合物を含有するシアン色系カラートナーである。

【0007】



(式中、 $R_1 \sim R_{16}$ は、お互い独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-\text{COO}R_{17}$ 、 $-\text{CONR}_{18}R_{19}$ 、 $-\text{NHCOR}_{20}$ を示し、但し、全てが水素原子、ハロゲン原子になることはなく、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、お互い独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、Mは2個の水素原子、2個の金属原子あるいは3個または4個の置換金属またはオキシ金属を示す。)

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(1)で表されるフタロシアニン化合物において、式中、 $R_1 \sim R_{16}$ は、お互い独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-\text{COOR}_{17}$ 、 $-\text{CONR}_{18}R_{19}$ 、 $-\text{NHCOR}_{20}$ を示し、但し、全てが水素原子、ハロゲン原子になることはなく、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、お互い独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、Mは2個の水素原子、2個の金属原子あるいは3個または4個の置換金属またはオキシ金属で表される。

【0009】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0010】置換されていてもよいアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、1-エチルペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*iso*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*iso*-オクチル基等のアルキル

基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基等のハロゲンアルキル基、

【0011】メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基等のアルコキシアルキル基、メトキシエトキシメチル基、エトキシエトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロポキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエチル基等のアルコキシアルコキシアルキル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基等のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシエトキシメチル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシエトキシプロピル基、ヒドロキシエトキシブチル基等のヒドロキシアルコキシアルキル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プロポキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、ペンチルオキシカルボニルメチル基、ヘキシルオキシカルボニルメチル基等のアルコキシカルボニルアルキル基、フェノキシカルボニルメチル基等のアリールオキシカルボニルアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

【0012】置換されていてもよいアリール基としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、トリル基、キシリジル基、ナフチル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基等が挙げられる。

【0013】好ましい置換基としては、 R_3 と R_4 、 R_7

と R_8 、 R_{11} と R_{12} 、 R_{15} と R_{16} の組み合わせの内、少なくともいずれか一方が $-COOR_{17}$ 、あるいは $-CONR_{18}R_{19}$ のいずれかであり、さらには、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} が置換されていてもよいアルキル基であることが特に好ましい。

【0014】Mで表される2価の金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、Cu(II)、Zn(II)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Ru(II)、Rh(II)、Pd(II)、Pt(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ti(II)、Be(II)、Ca(II)、Ba(II)、Cd(II)、Hg(II)、Pb(II)、Sn(II)などが挙げられる。

【0015】1置換の3価金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、Al-Cl、Al-Br、Al-F、Al-I、Ga-Cl、Ga-F、Ga-I、Ga-Br、In-Cl、In-Br、In-I、In-F、Tl-Cl、Tl-Br、Tl-I、Tl-F、Al-C₆H₅、Al-C₆H₄(CH₃)、In-C₆H₅、In-C₆H₄(CH₃)、In-C₆H₅、Mn(OH)、Mn(OC₆H₅)、Mn[OSi(CH₃)₃]、Fe-Cl、Ru-Cl等が挙げられる。

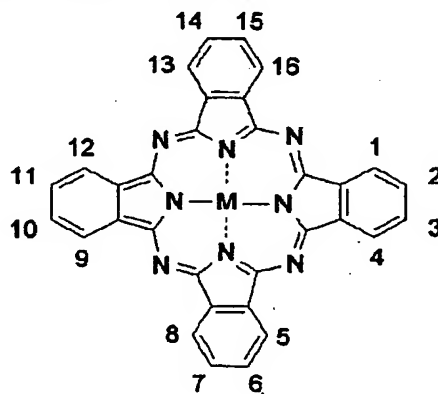
【0016】2置換の4価金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、CrCl₂、SiCl₂、SiBr₂、SiF₂、SiI₂、ZrCl₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂、GeF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnF₂、TiCl₂、TiBr₂、TiF₂、Si(OH)₂、Ge(OH)₂、Zr(OH)₂、Mn(OH)₂、Sn(OH)₂、TiR₂、CrR₂、SiR₂、SnR₂、GeR₂〔Rはアルキル基、フェニル基、ナフチル基、およびその誘導体を表す〕、Si(OR')₂、Sn(OR')₂、Ge(OR')₂、Ti(OR')₂、Cr(OR')₂〔R'はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、トリアルキルシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基およびその誘

導体を表す〕、Sn(SR'')₂、Ge(SR'')₂〔R''はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、およびその誘導体を表す〕などが挙げられる。

【0017】オキシ金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、VO、MnO、TiOなどが挙げられる。Mとしては、2個の水素原子、Cu、Pd、Fe、Coが好ましい。

【0018】具体的には、例えば下記表1に示す化合物が挙げられるが、これらの化合物のみに限定されるものではなく、前記一般式(1)で表される化合物を2種類以上混合して用いることも可能である。

【0019】色素における置換基の置換位置は、下記に示すようにフタロシアニン骨格に付与した番号に従い、1位または4位、5位または8位、9位または12位、13位または16位に置換したものを α で表し、1位及び4位、5位及び8位、9位及び12位、13位及び16位に置換したものを α' で表し、2位または3位、6位または7位、10位または11位、14位または15位に置換したものを β で表し、2位及び3位、6位及び7位、10位及び11位、14位及び15位に置換したものを β' で表すことにする。



【0020】

第1表

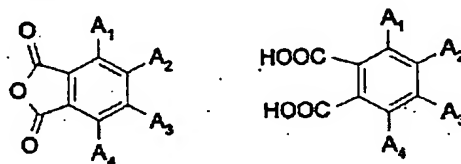
化合物	構造式		
	M	置換位置	置換基R
1	Cu	β	$\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$
2	\uparrow	β	$\text{CON}(\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{i}))_2$
3	Pd	β	$\text{CON}(\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{i}))_2$
4	Cu	β	$\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9(\text{i}))_2$
5	\uparrow	β	$\text{CON}(\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n}))_2$
6	Co	β	$\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$
7	H	β	$\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$
8	Pd	β	$\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$
9	Fe	β	$\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$
10	Cu	β	$\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
11	\uparrow	β	$\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
12	\uparrow	β	$\text{CON}(\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{i}))_2$
13	\uparrow	β	$\text{CON}(\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{i}))_2$
14	\uparrow	β	$\text{CONHC}_8\text{H}_{17}(\text{n})$
15	\uparrow	β	$\text{NHCOC}_8\text{H}_{17}(\text{n})$
16	\uparrow	β	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
17	\uparrow	β	$\text{COOC}_4\text{H}_9(\text{i})$
18	\uparrow	β	$\text{COOC}_4\text{H}_9(\text{i})$
19	\uparrow	β	$\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
20	Fe	β	\uparrow
21	Pd	β	\uparrow
22	Cu	β	$\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
23	\uparrow	α	$\text{NHCOC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
24	\uparrow	β	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$
25	\uparrow	β	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$
26	\uparrow	β	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$
27	\uparrow	β	$\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$
28	\uparrow	β	$\text{COOC}_8\text{H}_{17}(\text{i})$
29	\uparrow	β	$\text{COOC}_8\text{H}_{17}(\text{i})$
30	\uparrow	β	$\text{NHCOC}_2\text{H}_5\text{Ph}$
31	\uparrow	β	$\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$
32	\uparrow	β	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
33	\uparrow	β	$\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_9$
34	\uparrow	β	$\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$
35	\uparrow	β	$\text{COOCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}(\text{i})$

【0021】本発明で使用するフタロシアン化合物は、常法に従い、例えば、細田豊著「理論製造染料化学」昭和43年7月15日5版発行、(株)技報堂発行、796～797ページに記載の尿素法あるいはフタロジニトリル法、特開平9-249814号公報等に準じて製造される。

【0022】例えば、下記一般式で表されるフタル酸無水物誘導体、あるいはフタル酸誘導体と、尿素、金属化合物(2価、3価あるいは4価の金属のハロゲン化物、酸素化合物あるいは酢酸塩)をフタル酸誘導体1モルに対して、0.1～1.0モル比の金属化合物を用いて、触媒等(例えば、モリブデン酸アンモニウムなど)の存在下、高沸点溶媒(例えば、ニトロベンゼン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど)中、100～230℃で、1～20時間程度反応させる方法等

により製造される。また、この他、対応するフタロニトリル誘導体と前記金属化合物等を溶媒中(例えば、アルコール、ハロゲン化炭化水素、キノリン等)、塩基性触媒存在下、加熱する方法等も挙げられる。

【0023】



(式中A₁またはA₄はR₁、R₂、R₅、R₆、R₉、R₁₀、R₁₃、R₁₄のいずれかであり、A₂またはA₃はR₃、R₄、R₇、R₈、R₁₁、R₁₂、R₁₅、R₁₆のいずれかであり、R₁～R₁₆は一般式(1)と同じである。)

【0024】本発明のシアン色系カラートナーは、少な

くとも結着樹脂、着色剤からなり、必要に応じて電気特性・熱特性・物理特性等を調整する目的で離型剤、電荷調整剤を添加して構成される。

【0025】本発明のシアン色系カラートナーで使用される着色剤としては、少なくとも一種の前記一般式

(1)で表されるフタロシアニン化合物であり、性能を損なわない範囲で、これら化合物以外の染料や顔料を混合して着色剤として用いることも可能である。該フタロシアニン化合物の添加量は結着樹脂100重量部に対し0.1～40重量部が好ましく、0.5～20重量部が特に好ましい。添加量が少なすぎるとシアン色としての着色効果に乏しくなり、逆に多すぎると定着性に劣るようになり好ましくない傾向を示す。

【0026】本発明のシアン色系カラートナーで使用される結着樹脂としては、従来からトナー用結着樹脂として知られているものは全て使用可能である。具体的には、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体(スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体およびスチレン-アクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体(スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体およびスチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン- α -クロルアクリル酸メチル共重合体およびスチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂(スチレンまたはスチレン置換体を含む単重合体または共重合体)、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂並びにポリビニルブチラル樹脂等があるが、本発明に用いるのに特に好ましい樹脂としてはスチレン系樹脂、飽和もしくは不飽和ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂等を挙げることができる。また、上記樹脂は単独で使用するに限らず、2種以上併用する事もできる。

【0027】本発明のシアン色系カラートナーで使用される離型剤としては、特に限定されるものではないが、融点が70～120℃の範囲にあるものが好ましく、特に80～110℃の範囲にあるものが好ましい。具体的には、低分子量のポリエチレン、ポリプロピレンなどの合成ワックス類の他、キャンデリラワックス、カルナウ

バワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油などの植物系ワックス類；ミツロウ、ラノリン、鯨ロウなどの動物系ワックス類；モンタンワックス、オゾケライトなどの鉱物系ワックス類；硬化ヒマシ油、ヒドロキステアリン酸、脂肪酸アミド、フェノール脂肪酸エステルなどの油脂系ワックス類が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上混合して使用することができる。使用する際の添加量は結着樹脂100重量部に対し0.1～15重量部が好ましく、0.5～10重量部が特に好ましい。

【0028】トナーの電荷制御は、結着樹脂、染料自体で行っても良いが、必要に応じて色再現上問題の生じないような電荷調整剤を併用しても良い。正電荷調整剤としては4級アンモニウム塩等塩基性・電子供与性物質、負電荷調整剤としては金属キレート類または含金染料等酸性もしくは電子吸引性物質を、適宜選択して用いるとよい。電荷調整剤の添加量は結着樹脂の帯電性、着色剤の添加量・分散方法を含めた製造方法、その他の添加剤の帯電性等の条件によって調整されるが、結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が適当である。これら電荷調整剤は、結着樹脂中に混合添加して用いても、トナー粒子表面に付着させた形で用いても良い。

【0029】さらにまた、固体電解質、高分子電解質、電荷移動錯体、酸化スズ等の金属酸化物等の導電体、半導体、あるいは強誘電体、磁性体等を添加しトナーの電氣的性質を制御することができる。この他、トナー中には熱特性・物理特性等を調整する目的で各種の可塑剤(例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなど)、抵抗調整剤(例えば酸化錫、酸化鉛、酸化アンチモンなど)等の助剤を添加することも可能である。その添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が適当である。さらに、トナー粒子にTiO₂、Al₂O₃、SiO₂等の微粉末を添加し、これらでトナー粒子表面を被覆せしめることによってトナーの流動性・耐凝集性の向上を図ることができる。その添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が好ましい。さらに必要に応じて前記の離型剤、助剤等以外の添加剤を加えることもできる。その添加剤としては、例えばコロイダルシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動付与部剤が挙げられ、必要に応じて表面をシランカップリング剤やシリコンオイル等で疎水化処理したものを使用することができる。

【0030】本発明のシアン色系カラートナーの製造方法には、従来から用いられているトナー製造方法が適用できる。例えば製造方法として以下の方法が挙げられるが、何らかの製造方法に限定されるものではない。まず、結着樹脂、着色剤、必要に応じて電荷調整剤、その他添加剤などをボールミル、V型混合機、S型混合機、ヘンシェルミキサー等で均一に分散する。次いで分散物を双腕ニーダー、加圧ニーダー、エクストルーダー、ロールミル等で溶融混練する。混練物をハンマーミル、カ

ッターミル、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機で粉碎し、さらに得られた粉体を風力分級機等で分級し、平均粒径が数 μ から数十 μ 程度の微粒子粉体を得る。また、必要に応じて微粒子粉体に流動性を持たせるために添加剤（例えば超微粒子状のコロイダルシリカなど）を加えて攪拌混合することによってシアン色系カラートナーが得られる。

【0031】得られたシアン色系カラートナーは、トナー単独で現像剤となり静電潜像を顕像化する一成分現像剤として使用することも可能であり、トナーとキャリアを混合する二成分現像剤としても用いることができる。

【0032】キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、 γ -酸化鉄等の酸化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの合金等、及びこれらの表面を樹脂等で処理したものが挙げられる。また、キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など或いは、これらの混合物を用いることができる。トナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対し、トナー0.5～10重量部程度が適当である。

【0033】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。用いた化合物は、常法により製造した。

【0034】実施例1

表1中、No1の化合物5部、トナー用樹脂〔スチレン-アクリル酸エステル共重合体；商品名 ハイマーTB-1000F（三洋化成社製）〕95部をボールミルで混合粉碎後150℃に加熱し、熔融混和を行い冷却後ハンマーミルで粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して1～20 μ を選択し、トナーとした。このトナー10部に対しキャリア鉄粉（商品名 EFV250/400；日本鉄粉社製）90部を均一に混合し現像剤した。この現像剤を用いて乾式普通紙電写真複写機（商品名 NP-5000；キヤノンK. K社製）で複写を行った。その結果を表2に示す。分光反射特性、画像濃度が非常に良好で、カブリのない鮮明なシアン色の画像が得られ、その複写物の耐

光性も良好であった。

【0035】（性能評価）画像濃度は、「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

◎：非常に良好（1.40以上）

○：良好（1.35～1.40未満）

△：普通（1.00～1.35未満）

×：悪い（1.00未満）

画像上のカブリは、白地画像部のトナーカブリを倍率20倍のルーペを用いて観察し評価した。

○：カブリがなく良好。

△：カブリがあるが問題ないレベル。

×：カブリが多く問題。

画像の耐光性は、フェードメーター（カーボンアーク灯）、63℃にて100時間照射後ブルースケールにて判定を行った。

○：良好（6級以上）

△：普通（4～6級未満）

×：悪い（4級未満）

【0036】実施例2

スチレン-アクリル酸 *n*-ブチル共重合体の代わりに不飽和ポリエステル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にトナーを作製し、該トナー特性の評価を行った。その結果を表2に示す。分光反射特性、画像濃度が非常に良好で、カブリのない鮮明なシアン色の画像が得られ、その複写物の耐光性も良好であった。

【0037】実施例3～26

表1記載の化合物を用い、実施例1あるいは実施例2の方法でトナーを作製し、該トナー特性の評価を行った。その結果、表2に示す様に、本発明の特定のフタロシアニン化合物を用いたシアン色系カラートナーは、分光反射特性、画像濃度が非常に良好で、カブリのない鮮明なシアン色の画像が得られ、その複写物の耐光性も優れたものであった。

【0038】比較例1

実施例1のトナー組成中のシアン色系カラートナー用色素を下記で表されるC.I.Solvent Blue 25 5部に代えて、それ以外は実施例1と同様にしてトナーを作製し、該トナー特性の評価を行った。その結果、シアン色が得られたが、カブリ現象が見られ、その画像濃度及び耐光性も、本発明の特定のフタロシアニン化合物を含有したトナーより劣っていた。

【0039】

第2表

実施例	カラートナーの製造方法		カラートナー特性評価		
	化合物		画像濃度	カブリ	耐光性
1	1	実施例1	◎	○	○
2	1	実施例2	◎	○	○
3	5	実施例1	◎	○	○
4	8	↑	◎	○	○
5	9	↑	◎	○	○
6	10	実施例2	◎	○	○
7	11	↑	◎	○	○
8	12	↑	◎	○	○
9	13	↑	◎	○	○
10	14	↑	◎	○	○
11	15	↑	○	○	○
12	17	実施例1	◎	○	○
13	18	↑	◎	○	○
14	19	↑	◎	○	○
15	20	↑	◎	○	○
16	21	↑	◎	○	○
17	22	↑	◎	○	○
18	24	↑	◎	○	○
19	27	↑	◎	○	○
20	30	↑	○	○	○
21	4	↑	◎	○	○
22	6	↑	◎	○	○
23	7	↑	○	○	△
24	32	↑	◎	○	○
25	34	↑	◎	○	○
26	35	↑	◎	○	○
比較例	C.I.Solvent Blue 25	実施例1	△	×	△

【0040】

【発明の効果】本発明の特定のフタロシアニン化合物を用いたシアン色系カラートナーは、カブリ現象がなく、

画像濃度が良好かつ安定したシアン色が得られ、また耐光堅牢度も良好で、実用上極めて価値のあるものである。